



日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

B5KB
(203)205-8000
3273-0184P
New
2126104
ISHII et al
1081

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application: 2003年 2月 27日

出願番号 Application Number: 特願 2003-051362

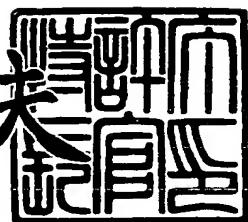
[ST. 10/C]: [JP 2003-051362]

出願人 Applicant(s): ダイセル化学工業株式会社

2004年 1月 28日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井 康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P03DC008

【提出日】 平成15年 2月27日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C07C 51/145

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府高槻市別所本町 19-21

【氏名】 石井 康敬

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市嵐山町 22-4

【氏名】 中野 達也

【特許出願人】

【識別番号】 000002901

【氏名又は名称】 ダイセル化学工業株式会社

【代表者】 小川 大介

【代理人】

【識別番号】 100101362

【弁理士】

【氏名又は名称】 後藤 幸久

【電話番号】 06-6242-0320

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 053718

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800456

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

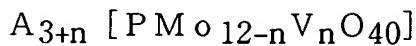
【発明の名称】 芳香族カルボン酸の製造法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 パラジウム化合物触媒 (A) と、ヘテロポリ酸若しくはその塩 (B1) 、又は全体として、P又はSiの元素と、V、Mo及びWから選択された少なくとも1つの元素とを含むオキソ酸若しくはその塩の混合物 (B2) からなる触媒 (B) の存在下、芳香族化合物 (C) を、一酸化炭素 (D) 及び分子状酸素 (E) と反応させて、カルボキシル基が前記芳香族化合物 (C) の芳香環に結合した対応する芳香族カルボン酸を生成させることを特徴とする芳香族カルボン酸の製造法。

【請求項 2】 ヘテロポリ酸若しくはその塩 (B1) が、構成元素として、P又はSiの元素と、V、Mo及びWから選択された少なくとも1つの元素とを含む請求項1記載の芳香族カルボン酸の製造法。

【請求項 3】 ヘテロポリ酸若しくはその塩 (B1) が、下記式



(式中、Aは水素原子、NH₄、アルカリ金属及びアルカリ土類金属から選択された少なくとも1種を示し、nは0～10の整数である)

で表されるリンバナドモリブデン酸若しくはリンモリブデン酸又はそれらの塩である請求項1又は2記載の芳香族カルボン酸の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は芳香族カルボン酸の製造法、より詳しくは、芳香族化合物の一酸化炭素と酸素とを用いた酸化的カルボキシル化反応により、対応する芳香族カルボン酸を製造する方法に関する。このような芳香族カルボン酸は、ポリマー原料、染料、医薬品等の精密化学品の合成中間体、その他の有機化学品の中間原料などとして有用である。

【0002】

【従来の技術】

芳香族カルボン酸の製造法として、2価のパラジウムによる一酸化炭素を用いた触媒的な芳香族化合物の酸化的カルボキシル化反応が知られており、最近では $K_2S_2O_8$ を酸化剤として用いた反応が報告されている（非特許文献1参照）。しかし、この方法では、酸化剤として $K_2S_2O_8$ を用いるため、後処理が煩雑な上、コストが高く、環境への負荷も大きい。

【0003】

【非特許文献1】

Synlett, 1996, 591-599

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、安価で取扱性に優れ、しかも環境への負荷の小さい酸化剤を用いて、芳香族化合物から対応する芳香族カルボン酸を製造できる方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記目的を達成するため鋭意検討した結果、パラジウム化合物と特定の触媒とを用いると、芳香族化合物と一酸化炭素及び酸素から、前記芳香族化合物に対応する芳香族カルボン酸が効率よく生成することを見出し、本発明を完成した。

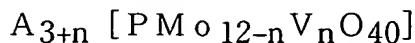
【0006】

すなわち、本発明は、パラジウム化合物触媒（A）と、ヘテロポリ酸若しくはその塩（B1）、又は全体として、P又はSiの元素と、V、Mo及びWから選択された少なくとも1つの元素とを含むオキソ酸若しくはその塩の混合物（B2）からなる触媒（B）の存在下、芳香族化合物（C）を、一酸化炭素（D）及び分子状酸素（E）と反応させて、カルボキシル基が前記芳香族化合物（C）の芳香環に結合した対応する芳香族カルボン酸を生成させることを特徴とする芳香族カルボン酸の製造法を提供する。

【0007】

前記ヘテロポリ酸若しくはその塩（B1）は、構成元素として、P又はSiの元

素と、V、M_o及びWから選択された少なくとも1つの元素とを含んでいてもよい。また、ヘテロポリ酸若しくはその塩（B1）は、下記式



（式中、Aは水素原子、NH₄、アルカリ金属及びアルカリ土類金属から選択された少なくとも1種を示し、nは0～10の整数である）

で表されるリンバナドモリブデン酸若しくはリンモリブデン酸又はそれらの塩であってもよい。

【0008】

なお、本明細書では、「パラジウム化合物」をパラジウム単体を含む意味に用いる。

【0009】

【発明の実施の形態】

【触媒】

本発明では、触媒として、パラジウム化合物触媒（A）と、ヘテロポリ酸若しくはその塩（B1）、又は全体として、P又はSiの元素と、V、M_o及びWから選択された少なくとも1つの元素とを含むオキソ酸若しくはその塩の混合物（B2）からなる触媒（B）とを用いる。

【0010】

パラジウム化合物触媒（A）としては、例えば、金属パラジウム、0価のパラジウム錯体などの0価のパラジウム化合物；酢酸パラジウム（II）、シアン化パラジウム（II）などの2価のパラジウムの有機酸塩、パラジウム（II）アセチルアセトナト、ジクロロビス（ベンゾニトリル）パラジウム（II）などの2価のパラジウムの有機錯体、フッ化パラジウム（II）、塩化パラジウム（II）、臭化パラジウム（II）、ヨウ化パラジウム（II）などの2価のパラジウムのハロゲン化合物、硝酸パラジウム（II）、硫酸パラジウム（II）などの2価のパラジウムの酸素酸塩、酸化パラジウム（II）、硫化パラジウム（II）、セレン化パラジウム（II）、水酸化パラジウム（II）、テトラアンミンパラジウム（II）塩化物などの2価のパラジウムの無機錯体などの2価のパラジウム化合物などが例示できる。

【0011】

これらのパラジウム化合物のなかでも、酢酸パラジウム（II）などの2価のパラジウムの有機酸塩又は有機錯体、塩化パラジウム（II）などの2価のパラジウムのハロゲン化物、硫酸パラジウム（II）などの2価のパラジウムの酸素酸塩などの2価のパラジウム化合物が好ましい。

【0012】

パラジウム化合物は活性炭、シリカ、アルミナ、ゼオライトなどの担体に担持した形態で用いてもよい。また、パラジウム化合物としては、パラジウムをハイドロタルサイト、ヒドロキシアパタイト等の天然鉱物の構成元素として組み込んだ形態で使用することもできる。パラジウム化合物は単独で又は2種以上を組み合わせて使用できる。

【0013】

パラジウム化合物の使用量は、原料として用いる芳香族化合物（C）1モルに対して、例えば、0.000001～0.5モル、好ましくは0.0001～0.2モル、さらに好ましくは0.005～0.1モル程度である。

【0014】

前記ヘテロポリ酸若しくはその塩（B1）において、ヘテロポリ酸とは、種類の異なる2種以上の中心イオンを含む酸素酸の縮合物であり、異核縮合酸ともいう。ヘテロポリ酸は、例えば、P、As、Sn、Si、Ti、Zrなどの元素の酸素酸イオン（例えば、リン酸、ケイ酸など）と、V、Mo、Wなどの元素の酸素酸イオン（例えば、バナジン酸、モリブデン酸、タンゲステン酸など）とで構成されており、その組み合わせにより種々のヘテロポリ酸が可能である。

【0015】

ヘテロポリ酸を構成する酸素酸のヘテロ原子は特に限定されず、例えば、Cu、Be、B、Al、C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Ce、Th、N、P、As、Sb、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、U、Se、Te、Mn、I、Fe、Co、Ni、Rh、Os、Ir、Ptなどが例示できる。好ましいヘテロポリ酸は、P、Si、V、Mo、Wの少なくとも一種の元素を含有しており、さらに好ましくはP又はSiと、V、Mo及びW（特に、V及びMo）の少なくとも1つの元素とを含有している。

【0016】

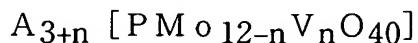
ヘテロポリ酸又はその塩を構成するヘテロポリ酸アニオンとしては種々の組成のものを使用できるが、好ましいヘテロポリ酸アニオンの組成は、 $X M_{12}O_{40}$ で表すことができる。この組成式において、Xは、Si、Pなどの元素であり、Mは、Mo、W、Vなどの元素である。このような組成を有するヘテロポリ酸アニオンとして、例えば、リンモリブデン酸、リンタングステン酸、ケイモリブデン酸、ケイタングステン酸、リンバナドモリブデン酸のアニオンなどが例示できる。

【0017】

ヘテロポリ酸は遊離のヘテロポリ酸であってもよく、ヘテロポリ酸のカチオンに相当する水素原子の少なくとも一部を他のカチオンで置換して、ヘテロポリ酸の塩として使用することもできる。前記水素原子と置換可能なカチオンとしては、例えば、アンモニウム (NH_4 など)、アルカリ金属 (Cs、Rb、K、Na、Liなど)、アルカリ土類金属 (Ba、Sr、Ca、Mgなど)などが例示できる。

【0018】

前記ヘテロポリ酸又はその塩のなかでも、下記式で表されるリンバナドモリブデン酸又はその塩が好適に用いられる。



[式中、Aはヘテロポリ酸カチオンを表し、nは0～10（好ましくは1～10）の整数である]

【0019】

Aで表されるカチオンとしては、水素原子のほか、前記のカチオンが例示できる。なかでも、完全プロトン型のリンバナドモリブデン酸又はリンモリブデン酸、及び、一部又はすべてのプロトンが NH_4 で置換されたリンバナドモリブデン酸アンモニウム又はリンモリブデン酸アンモニウムが特に好ましい。完全プロトン型のリンバナドモリブデン酸として、 $H_4PMo_{11}VO_{40}$ 、 $H_5PMo_{10}V_2O_4$ 、 $H_6PMo_9V_3O_{40}$ 、 $H_7PMo_8V_4O_{40}$ などが挙げられる。

【0020】

ヘテロポリ酸又はその塩は無水物であってもよく、結晶水含有物であってもよい。また、ヘテロポリ酸又はその塩は活性炭等の担体に担持した形態で用いてもよい。この場合、ヘテロポリ酸又はその塩とパラジウム化合物とを同一の担体上に分散担持させてもよい。ヘテロポリ酸及びその塩は単独で又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0021】

本発明において、オキソ酸若しくはその塩の混合物（B2）としては、全体として、P又はSiの元素と、V、Mo及びWから選択された少なくとも1つの元素とを含むオキソ酸又はその塩の混合物であれば特に限定されない。なお、本明細書では、「オキソ酸」をヘテロポリ酸を含む意味に用い、ヘテロポリ酸を含まない意味に用いる場合は「狭義のオキソ酸」という。

【0022】

P、Si、V、Mo又はWを含むヘテロポリ酸としては、例えば、リンモリブデン酸、リンタングステン酸、リンバナジン酸、リンバナドモリブデン酸、ケイモリブデン酸、ケイタングステン酸、ケイバナジン酸などが挙げられる。P、Si、V、Mo又はWを含む狭義のオキソ酸としては、例えば、リン酸、ケイ酸、バナジン酸、モリブデン酸、タングステン酸などが挙げられる。ヘテロポリ酸の塩、狭義のオキソ酸の塩としては、例えば、アンモニウム塩、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩などが挙げられる。

【0023】

オキソ酸若しくはその塩の混合物（B2）の態様として、（i）2種以上のヘテロポリ酸又はその塩の混合物（例えば、リンモリブデン酸又はその塩とリンバナジン酸又はその塩との混合物など）、（ii）ヘテロポリ酸又はその塩と狭義のオキソ酸又はその塩との混合物（例えば、リンモリブデン酸又はその塩とバナジン酸又はその塩との混合物、リンバナジン酸又はその塩とモリブデン酸又はその塩との混合物など）、及び（iii）2種以上の狭義のオキソ酸又はその塩の混合物（例えば、リン酸又はその塩とモリブデン酸又はその塩とバナジン酸又はその塩との混合物）などが挙げられる。オキソ酸又はその塩は無水物であってもよく、結晶水含有物であってもよい。

【0024】

触媒（B）の使用量は、特に限定されないが、原料として用いる芳香族化合物（C）1モルに対して、例えば、0.00001～0.5モル、好ましくは0.0001～0.1モル、さらに好ましくは0.001～0.05モル程度である。

【0025】**[一酸化炭素（D）]**

一酸化炭素（D）としては特に限定されず、純粋な一酸化炭素を用いてもよく、窒素、ヘリウム、アルゴンなどの不活性ガスで希釈した一酸化炭素を使用してもよい。また、反応系中において発生した一酸化炭素を用いてもよい。

【0026】

一酸化炭素（D）の使用量は、原料として用いる芳香族化合物（C）の種類などに応じて選択でき、通常、芳香族化合物（C）1モルに対して、0.5モル以上（例えば、1モル以上）、好ましくは1～100モル、さらに好ましくは1～50モル程度である。

【0027】**[分子状酸素（E）]**

分子状酸素（E）としては特に限定されず、純粋な酸素を用いてもよく、窒素、ヘリウム、アルゴンなどの不活性ガスで希釈した酸素や空気を使用してもよい。

【0028】

分子状酸素（E）の使用量は、原料として用いる芳香族化合物（C）1モルに対して、通常0.5モル以上（例えば、1モル以上）、好ましくは1～100モル、さらに好ましくは1～50モル程度である。分子状酸素（E）は芳香族化合物（C）に対して過剰量用いることが多い。

【0029】**[芳香族化合物（C）]**

本発明において原料として用いる芳香族化合物（C）としては、酸化的カルボキシル化が起こりうる部位（例えば、炭素-水素結合）を少なくとも1つ有する

芳香族性環をもつ化合物であれば特に限定されない。芳香族性環は、芳香族炭化水素環、芳香族性複素環の何れであってもよく、芳香族性環は反応を阻害しない範囲で種々の置換基を有していてもよい。

【0030】

芳香族化合物（C）は、例えば、下記式（1）



（式中、Arは芳香族性環式基を示す）

で表される。式（1）中、Arにおける芳香族性環式基には芳香族炭化水素基及び芳香族性複素環式基が含まれる。芳香族炭化水素基における芳香族炭化水素環及び芳香族性複素環式基における芳香族性複素環は、反応を阻害しない範囲で種々の置換基を有していてもよい。

【0031】

前記芳香族炭化水素環には、ベンゼン環、縮合炭素環（例えば、ナフタレン、アズレン、インダセン、アントラセン、フェナントレン、トリフェニレン、ピレンなどの2～10個の4～7員炭素環が縮合した縮合炭素環など）などが含まれる。

【0032】

芳香族性複素環としては、例えば、ヘテロ原子として酸素原子を含む複素環（例えば、フラン、オキサゾール、イソオキサゾールなどの5員環、4-オキソ-4H-ピランなどの6員環、ベンゾフラン、イソベンゾフラン、4-オキソ-4H-クロメンなどの縮合環など）、ヘテロ原子としてイオウ原子を含む複素環（例えば、チオフェン、チアゾール、イソチアゾール、チアジアゾールなどの5員環、4-オキソ-4H-チオピランなどの6員環、ベンゾチオフェンなどの縮合環など）、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環（例えば、ピロール、ピラゾール、イミダゾール、トリアゾールなどの5員環、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジンなどの6員環、インドール、キノリン、アクリジン、ナフチリジン、キナゾリン、プリンなどの縮合環など）などが挙げられる。

【0033】

前記芳香族性環（芳香族炭化水素環、芳香族性複素環）が有していてもよい置

換基としては、例えば、アルキル基（メチル、エチル、イソプロピル、*t*-ブチル基などのC₁₋₄アルキル基等）、アルケニル基（ビニル、アリル基などのC₁₋₄アルケニル基等）、アルキニル基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基（フェニル基、ナフチル基等）、アシル基、複素環式基、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、メルカプト基、置換オキシ基（例えば、メトキシ基等のC₁₋₄アルコキシ基などのアルコキシ基、フェノキシ基などのアリールオキシ基、アセチルオキシ基などのアシルオキシ基等）、置換チオ基、カルボキシル基、置換オキシカルボニル基（メトキシカルボニル、エトキシカルボニル基などのC₁₋₄アルコキシカルボニル基などのアルコキシカルボニル基等）、置換又は無置換カルバモイル基、シアノ基、ニトロ基、置換又は無置換アミノ基（アミノ基、N, N-ジメチルアミノ基などのN, N-ジC₁₋₄アルキルアミノ基等）、スルホ基、これらが複数個結合した基などが挙げられる。好ましい置換基として、アルキル基、ヒドロキシル基、メルカプト基、置換オキシ基、置換チオ基、置換又は無置換アミノ基などが挙げられる。

【0034】

芳香族化合物（C）の代表的な例として、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、エチルベンゼン、スチレン、フェニルアセチレン、ビフェニル、アセトフェノン、ベンゾフェノン、クロロベンゼン、プロモベンゼン、フェノール、アニソール、ジフェニルエーテル、酢酸フェニル、安息香酸、無水フタル酸、フタルイミド、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸アミド、ベンゾニトリル、ニトロベンゼン、アニリン、N, N-ジメチルアニリンなどのベンゼン及びその誘導体；ナフタレン、アズレン、インダセン、アントラセン、フェナントレン、トリフェニレン、ピレンなどのベンゼン環が複数個縮合した芳香族炭化水素及びその誘導体（ナフトール、メトキシナフタレン、酢酸ナフチル、ナフトキノンやアントラキノンなど）；ピリジン、フラン、チオフェンなどの芳香族複素環化合物などが挙げられる。これらの中でも、芳香環にヒドロキシル基や置換オキシ基（アルコキシ基、アシルオキシ基等）が結合した化合物（例えば、フェノール誘導体、ナフトール誘導体）、芳香環にアルキル基が結合した化合物などが好適に用いられる。

【0035】

[反応]

反応は溶媒の存在下又は非存在下で行われる。溶媒は原料として用いる芳香族化合物（C）の種類等により適宜選択できる。溶媒として、例えば、酢酸、プロピオン酸、トリフルオロ酢酸などのカルボン酸等の有機酸；ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルアセトアミドなどのアミド類；ニトロメタン、ニトロエタンなどのニトロ化合物；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどの鎖状又は環状エーテル類；エタノール、プロパノール、ブタノール、*t*-ブチルアルコールなどのアルコール類；ヘキサン、オクタンなどの脂肪族炭化水素；シクロヘキサン、シクロヘキサメチル、メチルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素；クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、四塩化炭素などのハロゲン化炭化水素；水；これらの混合溶媒などが挙げられる。これらの溶媒のなかでも、プロトン性の溶媒、例えば、有機酸などが好ましい。

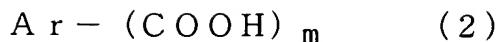
【0036】

本発明の方法では、比較的温和な条件であっても円滑に反応が進行する。反応温度は、原料化合物の種類等に応じて適宜選択できるが、通常、0～200℃、好ましくは40～150℃、さらに好ましくは60～120℃程度である。反応は常圧で行ってもよく、加圧下で行ってもよい。反応圧力は、例えば0.1～5 MPa、好ましくは0.1～2 MPaであり、常圧（0.1 MPa）であっても充分に反応は進行する。反応は、酸素及び一酸化炭素雰囲気下又は酸素及び一酸化炭素流通下、回分式、半回分式、連続式などの慣用の方法により行うことができる。

【0037】

この方法によれば、芳香族化合物の酸化的カルボキシ化反応が進行し、原料として用いた芳香族化合物（C）の芳香環に1又は複数のカルボキシル基が結合した対応する芳香族カルボン酸が生成する。例えば、芳香族化合物（C）として前記式（1）で表される化合物を用いた場合には、下記式（2）で表される化合物

が生成する。



(式中、mは1以上の整数を示す。Arは前記に同じ)

【0038】

なお、反応条件により、芳香族モノカルボン酸(m=1)のほか、芳香族ジカルボン酸などの芳香族ポリカルボン酸(mは2以上の整数)、或いは芳香族カルボン酸の塩が生成しうる。

【0039】

反応終了後、反応生成物は、例えば、濾過、濃縮、蒸留、抽出、晶析、再結晶、吸着、カラムクロマトグラフィーなどの分離手段やこれらを組み合わせることにより分離精製できる。

【0040】

【発明の効果】

本発明の方法によれば、触媒としてパラジウム化合物と特定の化合物とを組み合わせて用いるので、一酸化炭素と酸素により芳香族化合物から対応する芳香族カルボン酸を温和な条件で効率よく製造することができる。そのため、取扱性、操作性に優れると共に、後処理が容易で環境に大きな負荷をかけることなく、しかも安価に目的化合物を製造することができる。

【0041】

【実施例】

以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

【0042】

実施例1

反応器に、アニソール2ミリモル、酢酸パラジウム(II) [Pd(OAc)₂] 0.1ミリモル、H₅PMo₁₀V₂O₄₀ 0.04ミリモル、及び酢酸7mlを入れ、温度を90℃に保ちながら、一酸化炭素/酸素混合ガス(0.05MPa/0.05MPa;全圧0.1MPa)雰囲気下で15時間攪拌した。反応液をガスクロマトグラフィーで分析した結果、アニス酸が収率79% (オルト:パラ

= 3 : 7) で生成していた。アニソールの転化率は 79 % であった。

【0043】

実施例 2

$H_5PMo_{10}V_2O_4$ の代わりに、 $H_7PMo_8V_4O_{40}$ を 0.04 ミリモル用いた以外は実施例 1 と同様の操作を行った。反応液をガスクロマトグラフィーで分析した結果、アニス酸が収率 39 % (オルト:パラ = 3 : 7) で生成していた。アニソールの転化率は 49 % であった。

【0044】

実施例 3

酢酸パラジウム (II) の代わりに、硫酸パラジウム $[PdSO_4]$ を 0.1 ミリモル用いた以外は実施例 1 と同様の操作を行った。反応液をガスクロマトグラフィーで分析した結果、アニス酸が収率 40 % (オルト:メタ:パラ = 22 : 2 : 76) で生成していた。アニソールの転化率は 78 % であった。

【0045】

実施例 4

酢酸パラジウム (II) の代わりに、10 重量% Pd/C を 106 mg 用いた以外は実施例 1 と同様の操作を行った。反応液をガスクロマトグラフィーで分析した結果、アニス酸が収率 20 % (オルト:パラ = 3 : 7) で生成していた。アニソールの転化率は 35 % であった。

【0046】

実施例 5

酢酸パラジウム (II) の代わりに、パラジウム (II) アセチルアセトナト $[Pd(acac)_2]$ を 0.1 ミリモル用いた以外は実施例 1 と同様の操作を行った。反応液をガスクロマトグラフィーで分析した結果、アニス酸が収率 17 % (オルト:メタ:パラ = 29 : 7 : 64) で生成していた。アニソールの転化率は 23 % であった。

【0047】

実施例 6

アニソールの代わりにトルエンを 2 ミリモル用いた以外は実施例 1 と同様の操

作を行った。反応液をガスクロマトグラフィーで分析した結果、トルイル酸が収率24%（オルト：メタ：パラ=32:8:60）で生成していた。トルエンの転化率は33%であった。

【0048】

実施例7

アニソールの代わりに酢酸フェニルを2ミリモル用いた以外は実施例1と同様の操作を行った。反応液をガスクロマトグラフィーで分析した結果、アセトキシ安息香酸が収率20%（オルト：パラ=3:7）で生成していた。酢酸フェニルの転化率は25%であった。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 安価で取扱性に優れ、しかも環境への負荷の小さい酸化剤を用いて、芳香族化合物から対応する芳香族カルボン酸を製造する。

【解決手段】 パラジウム化合物触媒 (A) と、ヘテロポリ酸若しくはその塩 (B1)、又は全体として、P又はS iの元素と、V、M o及びWから選択された少なくとも1つの元素とを含むオキソ酸若しくはその塩の混合物 (B2) からなる触媒 (B) の存在下、芳香族化合物 (C) を、一酸化炭素 (D) 及び分子状酸素 (E) と反応させて、カルボキシル基が前記芳香族化合物 (C) の芳香環に結合した対応する芳香族カルボン酸を生成させる。

【選択図】 なし

特願 2003-051362

出願人履歴情報

識別番号 [000002901]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住所 大阪府堺市鉄砲町1番地
氏名 ダイセル化学工業株式会社